

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第 12 条、法施行規則第 56 条）
〔PCT36 条及び PCT 規則 70〕

REC'D 07 JUL 2005

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 E04002PCT	今後の手続きについては、様式 PCT/IPEA/416 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/007709	国際出願日 (日.月.年) 03.06.2004	優先日 (日.月.年) 05.06.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ C01F11/18; D21H17/67		
出願人 (氏名又は名称) 奥多摩工業株式会社		

- この報告書は、PCT35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第 57 条 (PCT36 条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- この報告には次の附属物件も添付されている。
 - ☒ 附属書類は全部で 3 ページである。
 - ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙 (PCT 規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照)
 - ☐ 第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
 - ☐ 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第 802 号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第 II 欄 優先権
- ☐ 第 III 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第 IV 欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第 V 欄 PCT35 条 (2) に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第 VI 欄 ある種の引用文献
- ☐ 第 VII 欄 国際出願の不備
- ☐ 第 VIII 欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 14.01.2005	国際予備審査報告を作成した日 22.06.2005		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子	4G	9439
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

様式 PCT/IPEA/409 (表紙) (2004 年 1 月)

BEST AVAILABLE COPY

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
☐ PCT規則12.4にいう国際公開
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 3, 5-8 _____ ページ、出願時に提出されたもの
第 2, 4 _____ ページ*, 14.01.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2-7 _____ 項、出願時に提出されたもの
第 _____ 項*, PCT19条の規定に基づき補正されたもの
第 1 _____ 項*, 14.01.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ 項*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
第 _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル
配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表(具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-7	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献 1: JP 54-160597 A(白石工業株式会社)1979. 12. 19

文献 2: JP 10-59716 A(協同組合津久見ファインセラミックスセンター、外)1998. 03. 03

文献 3: JP 9-309723 A(奥多摩工業株式会社)1997. 12. 02

文献 4: JP 3-14696 A(奥多摩工業株式会社)1991. 01. 23

文献 5: JP 3-197318 A(奥多摩工業株式会社)1991. 08. 28

文献 1 には、長さ L が $0.5-10\mu\text{m}$ 、幅 W が $0.05-0.2\mu\text{m}$ である針状一次粒子が三次元的に絡み合って形成され、空隙容積が $1.8-3.3\text{ml/g}$ 、比表面積 $8-20\text{m}^2/\text{g}$ の針状炭酸カルシウム集合体について記載されている(特許請求の範囲, 実施例 1, 3, 第 1 表, 第 2 表)。そして、上記長さ、幅、空隙容積が請求の範囲 1 の長径、短径、細孔容積に対応すると解され、そのアスペクト比(長径/短径比)は 3 以上といえる。しかし、文献 1 記載の発明は、上記のように、針状炭酸カルシウム集合体に関するものであり、請求の範囲 1 記載の発明の紡錘状一次粒子をブロック凝集したものについては記載も示唆もされていない。

文献 2 には、径が $0.2-10\mu\text{m}$ 、厚さが $0.02-2\mu\text{m}$ である板状一次粒子が球状に凝集し、細孔容積が $0.1-3\mu\text{m}$ である炭酸カルシウム球状複合体が記載されており(請求項 1, 3, 4)、上記径、厚さが請求の範囲 1 の長径、短径に対応すると解される。また、文献 1 の実施例 1, 3 には、二次粒子径が $10\mu\text{m}$ のものが、実施例 3, 5 には、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{m}^2/\text{g}$ のものが記載されている(段落 [0017], [0029], [0031], [0033])。

しかし、文献 2 記載の発明は、上記のように板状炭酸カルシウムが凝集した球状体に関するものであり、請求の範囲 1 記載の発明の紡錘状一次粒子をブロック凝集したものについては記載も示唆もされていない。

(続葉頁有り)

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 V 欄の続き

文献 3 には、4N 塩酸活性度 (3 分値) を 150-350ml に調整した生石灰を湿式消化することにより得た、生石灰濃度 50-150g/l の消石灰スラリーを用いる点 (請求項 1)、文献 4 には、消石灰濃度 3-30WT% の消石灰スラリーに、二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化率 85-95% まで反応させた後、反応液中の水酸化カルシウムと消石灰スラリー中の水酸化カルシウムとのモル比が 10:1 ないし 1:20 のモル比になるように消石灰スラリーを加え、さらに二酸化炭素含有ガスを吹き込み反応を集結させる点 (請求項 1, 第 3 頁右下欄第 8 行-第 4 頁右下欄第 4 行)、文献 5 には、消石灰濃度 7-15WT% の消石灰スラリーに、二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化率 70-95% まで反応させた後、pH が 12 に保持されるように二酸化炭素含有ガスを吹き込みながら、消石灰スラリーを一次反応液中の全カルシウム量と、消石灰スラリー中のカルシウム量のモル比が 10:1 ないし 1:20 のモル比になるまで連続的に加える点 (特許請求の範囲) が記載されており、請求の範囲 2 記載の発明の工程が文献 3-5 に、断片的に記載されているといえる。しかし、請求の範囲 2 記載の各工程を組み合わせることが、これらの文献に示唆されているとはいえず、また、請求の範囲 2 記載の発明は、各工程を組み合わせることにより、請求の範囲 1 記載の優れた炭酸カルシウムを得るものであることを鑑みれば、文献 3-5 から容易に想到し得るものとはいえない。また、文献 1, 2 は、オキシカルボン酸や縮合リン酸化合物等の添加剤を用いるものであって、請求の範囲 2 記載の発明とは異なる手法によるものである。

以上より、請求の範囲 1, 2 記載の発明は、進歩性を有する。請求の範囲 1, 2 を引用する 3-7 についても同様である。

特許文献1：特開平 3-124895 号公報

特許文献2：特開平 7-503027 号公報

特許文献3：特開平 3-14696 号公報

[0005] しかし従来技術 1、従来技術 2 では、炭酸カルシウムの製造にペンタノール、カルボキシル含有ポリマーなどの有機物を必要とし、消石灰スラリーに二酸化炭素含有ガスを吹き込み軽質炭酸カルシウムを製造するという一般的な炭酸カルシウム製造装置には適用しにくく、また製造コストも高くなるという問題がある。一方、従来技術 3 の方法では、通常の炭酸カルシウム装置で安定した品質の炭酸カルシウム凝集体を製造することができるが、製造される炭酸カルシウム凝集体は立方体粒子を一次粒子とするものであるため、密度が高く B E T 比表面積が小さいという問題があった。

[0006] そこで本発明は、沈殿法によって製造することができ、紡錘状粒子を一次粒子とし B E T 比表面積、細孔容積の大きい炭酸カルシウム凝集体を提供することを目的とする。また本発明は、上記炭酸カルシウム凝集体を用いることにより嵩高い内填紙を提供することを目的とする。

発明の開示

[0007] 上記従来技術の問題を解決するために、本発明者らは消石灰スラリーに二酸化炭素含有ガスを吹き込み軽質炭酸カルシウムを製造する際の条件について鋭意研究した結果、原料として高濃度消石灰スラリーを用いるとともに、炭酸化反応を 2 段に分けて所定の条件下で進行させることにより、長径 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、短径 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 3 以上の一次粒子が均一にフロック凝集した炭酸カルシウム凝集体が得られること、またこのような形状の炭酸カルシウム凝集体がパルプ繊維に対する分散性が極めて良好であり、また紙の嵩を向上するのに有効であることを見出し、本発明に至ったものである。

[0008] 即ち、本発明の軽質炭酸カルシウムは、長径が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、短径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ でアスペクト比が 3 以上である一次粒子をフロック凝集させた、二次粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムであって、B E T 比表面積が $8 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5 \sim 3.5 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲のものである。

[0009] また本発明の軽質炭酸カルシウムの製造方法は、4 N 塩酸活性度（3 分値）を 150～

段階の反応では、反応開始温度 30～70℃、好ましくは 50～60℃で上述した比較的高濃度消石灰スラリーに二酸化炭素或いは二酸化炭素含有ガス（以下、まとめて二酸化炭素含有ガスという）を CO₂ 量 1～20l/分、好ましくは 7～12l/分で吹き込み反応させる。二酸化炭素含有ガスとしては、石灰石焼成炉、発電ボイラー、ごみ焼却炉の排ガス等の排ガスを利用することができ、二酸化炭素の含有量が 15%以上のものが好ましい。このように第1段階の反応を、高い消石灰濃度で比較的高い温度で行なうことにより、水酸化カルシウムと二酸化炭素含有ガスとの反応性が高くなり、第1段階において炭酸カルシウム粒子の核が多く発生し、凝集した粒子が生成しやすくなる。第1段階の反応は、炭酸化率が 50～85%になるまで行なう。炭酸化率は、反応液中の水酸化カルシウムの重量と炭酸カルシウムの重量の合計に対する炭酸カルシウムの重量（%）であり、例えば、反応液をサンプリングすることにより第1段階の終了時点を決めることができる。炭酸化率が 50%未満では、凝集体の核の生成が不完全となり凝集体が生成しにくくなる。また炭酸化率 85%を超えると、第2段階における凝集体の結束が弱くなり、製紙工程における分散、塗工、抄紙などのせん断力が加わる工程で凝集体が崩壊しやすくなる。

- [0013] 第1段階の反応が終了した後、その反応液に上述した消石灰スラリーをさらに添加し、二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸化反応を終結させる。第2段階の反応開始温度は、55～65℃とし、二酸化炭素ガスの吹き込み量は、7～12 l/分とする。また添加する消石灰スラリーの量は、反応液の 1～20%、好ましくは 3～10%とする。このように第2段階に消石灰スラリーを添加することにより、第1段階で生成した凝集体の核に炭酸カルシウムの結晶が成長し、比較的均一な粒子径で、細孔容積が大きくしかも崩壊しにくいフロック凝集体を生成することができる。

生成した炭酸カルシウム（凝集体）は、必要に応じて分級し、脱水し粉末とする。脱水は遠心脱水、加圧脱水等公知の機械的脱水法を採用することができる。

- [0014] 本発明の製造方法で得られる炭酸カルシウムは、長径が 0.5～3.0 μm、短径が 0.1～1.0 μmでアスペクト比が 3 以上である一次粒子のフロック凝集体であり、二次粒子径は 1～10 μmである。このフロック凝集体は、表面積、細孔容積が大きく、具体的にはBET比表面積が 8～20m²/gで、水銀圧入法による細孔容積が 1.5～3.5cm³/gで

請求の範囲

- [1] (補正後) 長径が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、短径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ でアスペクト比が 3 以上である紡錘状炭酸カルシウムの一次粒子をブロック凝集させた、二次粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムであって、BET比表面積が $8 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5 \sim 3.5 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である軽質炭酸カルシウム。
- [2] 4 N塩酸活性度 (3 分値) を $150 \sim 400 \text{ml}$ に調整した生石灰を湿式消化することにより得た、消石灰濃度 $100 \sim 400 \text{g/l}$ の消石灰スラリーに、二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化率 $50 \sim 85\%$ まで反応させた後、前記消石灰スラリーを $1 \sim 20$ 容量%添加し、さらに二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み、反応を終結させることを特徴とする軽質炭酸カルシウムの製造方法。
- [3] 請求項 2 記載の製造方法により製造された軽質炭酸カルシウム。
- [4] BET比表面積が $8 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5 \sim 3.5 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である請求項 3 記載の軽質炭酸カルシウム。
- [5] 請求項 1、3、4 のいずれか 1 項記載の軽質炭酸カルシウムを含む製紙内填用填料。
- [6] 請求項 5 記載の内填用填料を含有する内填紙。
- [7] 請求項 5 記載の内填用填料を、パルプ原料 100 重量部当たり $5 \sim 50$ 重量部含有する内填紙。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.